

jp61057609/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 1986-057609 JAPIO  
TITLE: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER  
INVENTOR: KOISHI TOSHIO; YASUMURA TAKASHI  
PATENT ASSIGNEE(S): CENTRAL GLASS CO LTD  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 61057609***	A	19860324	Showa	C08F214-24

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1984-179174 19840830  
ORIGINAL: JP59179174 Showa  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1984-179174 19840830  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 1986  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C08F214-24  
SECONDARY: C08F216-14; C08F218-04  
ADDITIONAL: C09D003-78

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled copolymer that is obtained by copolymerization of a specific composition of chlorotrifluoroethylene, fatty acid vinyl ester and hydroxy group- containing allyl ether, thus being curable and suitable for use as a coating with good clarity, high tensile strength, and high shock resistance.

CONSTITUTION: The objective copolymer is obtained by copolymerization of (A) 25~75mol% of chlorotrifluoroethylene, (B) 10~70mol% of a fatty acid vinyl ester of formula I [R<SB>1</SB> is H, methyl; R<SB>2</SB> is -C<SB>n</SB>H<SB>2n+1</SB> (n is integer of 1~12)] such as vinyl acetate or a fatty acid isopropenyl ester, (C) 3~40mol% of a hydroxyl- containing allyl ether of formula II [R<SB>3</SB> is - (CH<SB>2</SB>CH<SB>2</SB>O)<SB>m</SB>-H (m is 1~60 integer)] such as ethylene glycol monoallyl ether, as essential components, and additionallly (D) 0~20mol% of other monomers.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-57609

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月24日

C 08 F 214/24

216/14

218/04

// C 09 D 3/78

7602-4J

6946-4J

6946-4J

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素共重合体

⑯ 特 願 昭59-179174

⑰ 出 願 昭59(1984)8月30日

⑱ 発 明 者 小 石 俊 夫 坂戸市鶴舞4-12-21

⑲ 発 明 者 安 村 崇 富士見市西みずほ台2-6-3

⑳ 出 願 人 セントラル硝子株式会 宇部市大字沖宇部5253番地  
社

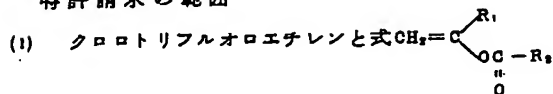
㉑ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

含フッ素共重合体

## 2. 特許請求の範囲



(但し、 $\text{R}_1=-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2=-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim 12$ の整数)で示される脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステル、及び式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_3$  (但し、 $\text{R}_3=(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 、 $m=1\sim 6$ の整数)で示されるヒドロキシ基含有アリルエーテルを必須成分とする共重合体であつて、クロロトリフルオロエチレン、脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステル、ヒドロキシ基含有アリルエーテルおよびその他の共単量体に基づく単位の含有量がそれぞれ25~75モル%、10~70モル%、3~40モル%および0~20モル%である硬化可能な含フッ素共重合体。

(2) 脂肪酸ビニルエステルが酢酸ビニルまたは

プロピオン酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

(3) ヒドロキシ基含有アリルエーテルがエチレングリコールモノアリルエーテルである特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化可能な含フッ素共重合体に関するものであり、さらに詳しくはクロロトリフルオロエチレン、脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステルおよびヒドロキシ基含有アリルエーテルを必須成分として含有する硬化可能な含フッ素共重合体に関するものである。

## (産業上の利用分野)

従来から含フッ素共重合体は耐熱性、機械的特性、耐薬品性、耐食性等が非常に優れた樹脂として使用されてきた。含フッ素重合体の塗料としての利用の試みは、古くはテトラフルオロエチレン重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体を始めとして、最近ではフッ化ビニリデ

ン系共重合体さらにはフッ素系重合体を他の合成樹脂塗料に添加変性した変性フッ素樹脂塗料が市販され、主として潤滑性、非粘着性、耐候性および耐薬品性を生かしたコーティング材として化学工業、食品、建築、機械等の分野に使用されている。

#### (従来の技術)

しかるにこれらの塗料はそのほとんどが水あるいは特殊な有機溶剤に粉体を分散させた形態、あるいは粉体そのものを使用する形態であり、いずれも高温での焼き付けが必要なため、かなり専門化された技術者やメーカーによつてのみ施工が可能で、熟練度を要する技術となつている。一方近年脚光をあびているものに溶剤型フッ素樹脂塗料がある。これらは有機溶剤に対する溶解性を上げ、一般的な塗料用溶媒に溶解できるようにした硬化型の塗料で、施工は通常の炭化水素系の溶剤型塗料と同様に現場でも行なえるうえに、その耐候性、耐薬品性を生かした長期メンテナンスフリーの塗料として建築土木

および機械金属用として伸長しつつある。

フッ素樹脂を有機溶剤に可溶なものとするためには、通常共重合体等の方法によりフッ素樹脂の結晶性を乱し、内部可塑化する必要がある。さらにこれを塗料とするためには、樹脂本来の性質である剛性をいかにして保持するかといった問題や塗料の粘度を調整するための樹脂の分子量の問題、あるいは耐薬品性の保持や重ね塗りを可能にするためには樹脂中に官能基を導入して硬化させる必要があり、その場合の官能基の種類と量をいかに選択するかといった問題や価格上の問題等があげられる。

以上のような問題を解決し、フッ素系樹脂を溶剤型塗料へ応用した試みとしては特開昭57-34107、特開昭57-34108に見られる例がある。(問題点を解決するための手段)

本発明者らはクロロトリフルオロエチレンと脂肪酸ビニルエステルの共重合体が広い波長範囲にわたつて高い透明性を示し、また高い引張強度、すぐれた耐衝撃性を有すること、加温す

ることにより有機溶剤に比較的容易に溶解すること等が英国特許第888,014号やW.H.TOMAS等(J. Polymer Science, 11(5), 455(1953))に記載されており、かねてより含フッ素系塗料の原料として注目していた。しかしながらクロロトリフルオロエチレンと脂肪酸ビニルエステルの共重合体のみでは透明で光沢があり硬い塗膜が生成するものの重ね塗りが出来ないという欠点があつた。そこで上記のような物性をそこなわない範囲でかつ硬化反応を起こすことができる官能基をもつた単量体との共重合体の検討を鋭意行つた結果、クロロトリフルオロエチレンと脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステルに通常ラジカル共重合しにくいと言われているヒドロキシ基含有アリルエーテルを前記モノマーと共重合させることにより官能基を導入することができることを見出し、目的とする硬化可能な共重合体を得ることに成功し本発明に至つた。

本発明の共重合体はクロロトリフルオロエチ

レン、脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステル、ヒドロキシ基含有アリルエーテルおよびその他の共単量体に基づく単位の含有量がそれぞれ25~75モル%、10~70モル%、3~40モル%および0~20モル%の割合で含有させるものであり、好ましくは40~60モル%、20~50モル%、5~30モル%および0~10モル%の範囲である。

クロロトリフルオロエチレンの含有量は仕込む際の各単量体の量によつて任意に変更が可能であるが、高過ぎると共重合体は有機溶剤への溶解性が下がり、また製造面での共重合体収率に問題が出てくる。逆に少ない場合には、耐候性、耐薬品性といった物性面から好ましくない。また脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステル含有量の高過ぎる共重合体は耐候性、耐薬品性といった物性面から好ましくなく、低過ぎる共重合体は分子量の低下を招き、製造面からも好ましくない。ヒドロキシ基含有アリルエーテルの含有量が高過ぎる場合には分

子量の低下を招きまた製造面でも問題が生じる。一方ヒドロキシ基含有アリルエーテルの含有量が低過ぎるものについては、硬化反応が起こりにくくなりその結果耐薬品性、耐候性等の物性の低下を招き、また重ね塗り等が行い難くなる。さらにその他の共単量体に基づく単位が高過ぎる場合は、溶解性、透明性および製造面から不都合な問題が生じる。

本発明の共重合体は30℃テトラヒドロフラン (THF) 中で測定される極限粘度が0.1 ~ 2.0dl/gの範囲にあり、好ましくは、0.2 ~ 0.5 dl/gであることが肝要である。極限粘度が低過ぎる場合は、塗膜物性の低下、作業性の悪化等を招き、逆に高過ぎる場合は溶剤への溶解性の減少をそれぞれ引き起こす。また本発明の共重合体はテトラヒドロフラン、ジオキササン等の環状エーテル、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、<sup>(ジメチルホルムアミド)</sup> V ジメ

ルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、トリクロルアセチルパーオキシド、パーフルオロブチルパーオキシド、パーフルオロオクタニルパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物、あるいはトリエチルボロン酸系又は過酸化物等の有機ボロン系化合物があげられ、水溶性開始剤としては過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムおよびこれらと金属塩等を組み合わせたレドックス系開始剤があげられる。

溶媒は特に限定しないが、重合方法により水あるいは通常の有機炭化水素系化合物あるいはフッ素系有機化合物あるいはこれらを組み合わせた系が使用される。また水系の場合は分散安定剤として懸濁剤あるいは乳化剤を使用するのが通常である。

本発明において使用可能な脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、

テルアセトアミド、ピリジン等の含窒素溶剤、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の含ハロゲン溶剤に溶解可能である。さらにこれらの溶剤に溶解させて得られる溶液はいずれの場合も無色透明である。

本発明のクロロトリフルオロエチレン、脂肪酸ビニルエステルまたは脂肪酸イソプロベニルエステル、ヒドロキシ基含有アリルエーテルおよびその他の共単量体を含有する共重合体は、通常のラジカル開始剤の存在下、溶液重合、乳化重合、懸濁重合または塊状重合等いずれの方法からでも該単量体を共重合させて得ることができる。

共重合体製造における重合温度-30 ~ 100℃好ましくは0 ~ 70℃が適当である。ラジカル開始剤の種類としては、油溶性ラジカル開始剤として例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシビバレート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイ

イソカブロン酸ビニル、ビバリック酸ビニル、カプリル酸ビニル等であるが、アルキル基の炭素数が1 ~ 3であるものが好ましい。また脂肪酸イソプロベニルエステルとしては、酢酸イソプロベニル、プロピオン酸イソプロベニル等であるが、製造面からは酢酸イソプロベニルが好ましい。ヒドロキシ基含有アリルエーテルとしては、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル等が使用可能であるが、 $-(CH_2CH_2O)_n$  単位の  $n$  が  $n = 1 \sim 2$  であるものが好ましい。またこれらの必須成分の他に、その他の共単量体としてヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、グリンジルメタアクリレート等のアクリル酸またはメタアクリル酸のエステル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類があげられ、こ

れら共単量体の純度は、通常のラジカル重合に支障のない不純物を含まなければよく98%以上のガスクロマトグラフィー純度でよい。

このようにして得られた共重合体は、分子鎖中に活性水素をもっているため、活性水素と反応する官能基をもつ化合物により硬化が可能である。すなわち本共重合体を前述した溶剤に溶解させた溶液に多価イソシアネート類を添加し、溶媒を飛散させることにより、常温で反応が進行し、またブロックされた多価イソシアネート類では多価イソシアネートが解離する温度以上で処理することにより硬化反応が進行し、それぞれ硬化した塗膜が得られる。またメラミン、尿素樹脂、多塩基酸あるいはその無水物等とも高温で反応し硬化塗膜を生成する。さらに本共重合体の溶液には、顔料、紫外線吸収剤、分散安定剤等を添加することも可能であり、いずれの場合も良好な分散性を示す。

#### (作 用)

本発明の共重合体は分子鎖中にC-F結合を

する。ついでメタノールドライアイス浴にオートクレーブを浸漬して冷却し、脱気する。その後クロロトリフルオロエチレン(CTFE) 87.5gをオートクレーブ内に導入し、(CTFE/VAc/EGMAE = 50/30/20 モル比) 徐々に昇温した。40℃で24時間重合を行つた後、未反応のCTFEを除去しオートクレーブを開放し、生成した微粒子を濾過、水洗後、乾燥し、91gの共重合体を得た。この共重合体のTHF中30℃で測定した極限粘度は0.33 dl/gであつた。さらに赤外吸収スペクトルには、3,330 cm<sup>-1</sup>に-OH基、2,870 ~ 2,990 cm<sup>-1</sup>にC-H、1,760 cm<sup>-1</sup>にC=O基の吸収がそれぞれ認められた。またDSC-TGによる熱分析の結果、融点は認められずTGによる減量の開始は250℃以上であることがわかつた。

この共重合体40gをメチルイソブチルケトン90gとトルエン30gの混合溶剤に溶解させた溶液に、ヘキサメチレンジイソシアネート20g、メチルイソブチルケトン40g、トルエン40g、ジブチル錫ジラウレート  $1.5 \times 10^{-3}$  gの混合溶

含有しているため、耐候性、耐薬品性等にすぐれ、またエステル基を含有しているため、鉄、アルミ等への接着性にすぐれており、さらに活性水素を含有しているため、活性水素と反応する官能基をもつた化合物と反応し硬化させることができる。しかも得られた塗膜は透明で硬くかつ光沢があるため、鉄、アルミ等への焼付塗料として使用できるばかりでなく、常温硬化も可能なためコンクリート、木材等へのコーティングにも有用である。

以下実施例によつて本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

電磁攪拌器付きの内容積1.4lのステンレス製オートクレーブに酢酸ビニル(VAc) 38.7g、エチレングリコールモノアリルエーテル(EGMAE) 30.6g、水 645 ml、ターシャリイブチルアルコール(t-BuOH) 75 ml、メチルセルローズ(MC) 0.15g、ホウ酸ナトリウム3.0g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(IPP) 0.75gを仕込み窒素ガスでオートクレーブ内を3回置換

液40gを添加した溶液を、クロメート処理したアルミニウム板およびリン酸亜鉛処理した亜鉛鉄板に延展して塗膜を得た。尚アルミニウム板と亜鉛鉄板はあらかじめ脱脂処理したものを使用した。この塗膜の物性は第1表に示す通りであり、測定はJIS-K5400および通常の塗膜物性の評価に使用されている方法で行つた。

第 1 表

試験項目	基 板	評 価
光沢(60度鏡面反射)	アルミニウム板	115%
鉛筆硬度	"	7H
漆盤目試験	"	10点
エリクセン試験	"	7mm合格
デューン衝撃(1/2φ, 500g)	亜鉛鉄板	50cm
耐屈曲性	"	2T

## 実施例 2

電磁攪拌器付きの内容容量 1.4 l のオートクレーブに VAc 43.0 g、EGMAE 5.1 g、t-BuOH 500 ml、過酸化ベンゾイル (BPO) 1.5 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気の後、CTFE 60 g をオートクレーブ内に導入し、 $(CTFE/VAc/EGMAE=48/47/3)$  徐々に昇温した。65℃で 24 時間重合を行つた後、未反応の CTFE をバージしオートクレーブを開け、内容物を大量の水に投入して析出させ、濾過、水洗後、乾燥し 74 g の共重合体を得た。この共重合体の THF 中 30℃で測定した極限粘度 0.24 dl/g であった。また元素分析の結果、水素 4.49%、炭素 40.70%、塩素 13.70% であった。赤外吸収スペクトルには、 $3,530\text{cm}^{-1}$  に -OH 基、 $2,860\sim 3,000\text{cm}^{-1}$  に C-H、 $1,760\text{cm}^{-1}$  に C=O 基の吸収がそれぞれ認められた。

この重合体 3 g を酢酸エチル 12 g に溶解させた溶液に、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.5 g と酢酸エチル 9.5 g の混合溶液 3.0 g を添加して得た塗料溶液を脱脂処理したガラス板

を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気の後、CTFE 88.2 g を導入し、 $(CTFE/VAc/EGMAE=50/25/25)$  徐々に昇温した。40℃で 24 時間重合を行つた後、未反応の CTFE をバージし、生成物を濾過、水洗後、乾燥し 76 g の共重合体を得た。THF 中 30℃で測定した極限粘度は 0.31 dl/g であり共重合体の元素分析の結果は水素 3.95%、炭素 37.83%、塩素 14.65% であった。

この共重合体を実施例 1 と同様の方法で調整して得た塗料溶液をガラス繊維に含浸させ、ねじれ自由減衰法により測定した相対弾性率および減衰率の挙動を第 1 図に示した (JIS-K7213B 法)。硬化剤を添加したものおよび未添加のものとが示しており、この図から硬化の効果が明白に認められる。

またこの共重合体 20 g をメチルイソブチルケトン 15 g、トルエン 15 g の混合溶剤に溶解させた溶液に、酸化チタン (堺化学製 R-3N) 10 g を添加し、ボールミルにて 1 時間混練して得られた溶液の分散性は良く且好な塗膜を形成させる

に塗布して得られた塗膜の耐薬品性を第 2 表に示す。尚比較のために CTFE と VAc のみの共重合体からなる塗膜の耐薬品性もあわせて表示した。

第 2 表

(外観目視...室温)

試 薬	浸漬日時 (日)	実 施 例				比 較 例			
		1	5	10	30	1	5	10	30
10%苛性ソーダ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10%硫酸		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
0.3%亜硫酸水		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
トルエン		◎	◎	◎	◎	x	x	x	x
クロロホルム		◎	◎	◎	◎	x	x	x	x

但し、表中◎:変化なし○:若干の変化が認められる x:溶解を示す

## 実施例 3

実施例 1 と同様に、電磁攪拌器付きの内容容量 1.4 l のステンレス製オートクレーブに VAc 32.3 g、EGMAE 38.3 g、t-BuOH 75 ml、水 645 ml、MO 0.2 g、ホウ酸ナトリウム 3.0 g、IPP 0.75 g

ことができた。

## 実施例 4

電磁攪拌器付きの内容容量 1.4 l のステンレス製オートクレーブに VAc 43.6 g、EGMAE 5.1 g、水 700 ml、パーフルオロオクタノイック酸のアンモニウム塩 0.1 g、ホウ酸ナトリウム 0.35 g、リン酸二水素ナトリウム 0.78 g、過硫酸カリウム 1.0 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気の後、CTFE 58.6 g をオートクレーブ内に導入し、 $(CTFE/VAc/EGMAE=47/48/5)$  徐々に昇温した。55℃で 24 時間重合を行つた後、未反応の CTFE をバージしオートクレーブを開放した。生成したラテックスは飽和食塩水で塩析後、濾過、洗浄後、乾燥を行ない 73 g の共重合体を得た。THF 中 30℃で測定した極限粘度は 1.56 dl/g であり、元素分析の結果は水素 5.00%、炭素 40.91%、塩素 13.23% であった。

この共重合体より得られた塗膜の紫外、可視スペクトルを第 2 図に示したが広い波長範囲にわたつて、光をよく透過することが認められる。

## 実施例 5

電磁攪拌器付きの内容積 200 ml のステンレス製オートクレーブに酢酸イソプロペニル (IPAc) 10 g、EGMAE 2.0 g、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン (フロン-113) 100 ml、BPO 0.3 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気の後、CTFE 11.6 g をオートクレーブ内に導入し、(CTFE/IPAc/EGMAE=48/47/5) 徐々に昇温した。60℃で24時間重合を行つた。得られた生成物を濾過、洗浄、乾燥し、4.7 g の共重合体を得た。この共重合体の THF 中 30℃で測定した極限粘度は 0.35 dl/g であり共重合体の赤外吸収スペクトルには  $3,520\text{cm}^{-1}$  に -OH 基、 $2,950\sim 3,010\text{cm}^{-1}$  に C-H、 $1,740\text{cm}^{-1}$  に C=O 基の吸収がそれぞれ認められた。

この共重合体を実施例 1 と同様の方法で酢酸エチルに溶解させ、硬化剤を添加して塗膜を生成させたところ、3 時間でタックフリーとなり、2 日後に完全硬化し、良好な耐薬品性を示した。

## 実施例 7

電磁攪拌器付きの内容積 200 ml のステンレス製オートクレーブにプロピオン酸ビニル (VPr) 8.6 g、EGMAE 2.2 g、t-BuOH 15 ml、水 85 ml、Mg 0.02 g、ホウ酸ナトリウム 0.43 g、IPFO 11 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気後 CTFE 12.5 g をオートクレーブ内に導入し、(CTFE/VPr/EGMAE=50/40/10) 徐々に昇温した。40℃で24時間重合を行つた後、実施例 1 と同様に処理して 11.7 g の共重合体を得た。この共重合体の THF 中 30℃での極限粘度は 0.40 dl/g であり、赤外吸収スペクトルには  $3,530\text{cm}^{-1}$  に -OH 基、 $2,890\sim 3,020\text{cm}^{-1}$  に C-H、 $1,750\text{cm}^{-1}$  に C=O 基の吸収がそれぞれ認められた。また DSC-TG による熱分析の結果、融点は示されず、TG による減量の開始は 240℃であつた。元素分析の結果は水素 4.19%、炭素 40.74%、塩素 14.8%であつた。

得られた共重合体を実施例 1 と同様の方法で溶剤に溶解させ、硬化剤としてイソホロンジイソシアネートを共重合体に対し 10 部添加し得ら

## 実施例 6

電磁攪拌器付きの内容積 1.4 l のステンレス製オートクレーブに VAc 28.4 g、EGMAE 5.1 g、フロン-113 500 ml、BPO 1.5 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気後、CTFE 77.3 g を導入し、(CTFE/VAc/EGMAE=64/31/5) 徐々に昇温した。65℃で24時間の重合後、未反応の CTFE をバージし、実施例 2 と同様に処理して、共重合体を 25 g 得た。この共重合体は THF 中 30℃で測定した極限粘度は、0.13 dl/g であり、また元素分析の結果、水素は 5.15%、炭素は 37.97%、塩素は 13.47%であつた。

この共重合体 3 g を酢酸エチル 12 g に溶解させた溶液に、ヘキサメチレンジイソシアネートを共重合体に対し 3 部添加した塗料溶液を脱脂したガラス板に塗布したところ、3 時間でタックフリーとなり、2 日後に完全硬化した。得られた塗膜は無色透明であり、荳蔻目試験は 10 点であつた。

れた塗料溶液を、クロメート処理したアルミニウム板に展開して得られた塗膜は、良好な光沢および密着性を示した。

## 実施例 8

電磁攪拌器付きの内容積 200 ml のステンレス製オートクレーブに VAc 12.0 g、EGMAE 2.2 g、フロン-113 100 ml、BPO 0.3 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気後 CTFE 6.3 g を導入し、(CTFE/VAc/EGMAE=25/65/10) 徐々に昇温した。65℃で24時間の重合を行つた。実施例 5 と同様に処理して、8.2 g の共重合体を得た。このポリマーの THF 中 30℃での極限粘度は 0.25 dl/g であつた。また元素分析の結果は、水素 5.38%、炭素 47.15%、塩素 7.64%であつた。

得られた共重合体を実施例 1 と同様の方法で溶剤に溶解させ、硬化剤としてキシリレンジイソシアネートを共重合体に対し 10 部添加して得られた塗料溶液を、ガラス板に展開して得られた塗膜は、良好な透明性および光沢を示した。

## 実施例 9

電磁攪拌器付きの内容積 200 ml のステンレス製オートクレーブに VAc 7.7 g、EGMAE 1.1 g、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) 0.7 g、フロン - 113 100 ml、BPO 0.3 g を仕込み、窒素置換、冷却固化、脱気後CTFE 12.5 gを導入し、(CTFE/VAc/EGMAE/HEA = 50/42/5/3) 徐々に昇温した。65℃で24時間重合を行つた。実施例 5 と同様に処理して11.2 gの共重合体を得た。この共重合体の THF 中30℃で測定した極限粘度は 0.22 dl/g であり、元素分析の結果は、水素 3.82%、炭素 39.21%、塩素 14.28% であつた。

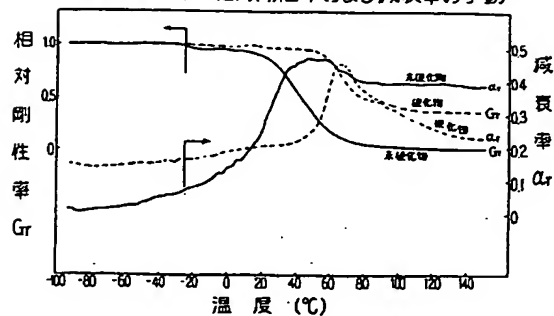
この共重合体をメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶液に溶解させ、メラミンを添加して 160℃で30分硬化反応を行わせたところ、硬い硬化塗膜が生成した。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は含フッ素共重合体の相対剛性率および減衰率の挙動を、第2図は塗膜の光透過率を示したものである。

第1図

含フッ素共重合体の相対剛性率および減衰率の挙動



第2図

塗膜の光透過率

